

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-329490

(43)Date of publication of application : 30.11.1999

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 10-135294

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 18.05.1998

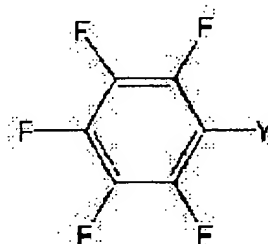
(72)Inventor : HAMAMOTO SHUNICHI
ABE KOJI
TAKAI TSUTOMU

(54) ELECTROLYTIC SOLUTION FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND LITHIUM SECONDARY BATTERY USING SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium secondary battery excellent in battery characteristics such as cycle characteristics, electrical capacity, and preservation characteristics of the battery.

SOLUTION: As this electrolytic solution for a lithium secondary battery, an electrolytic solution having an electrolyte dissolved in a nonaqueous solvent is provided that contains penta-fluoro-benzene derivatives containing electron-attractive substitution groups expressed by a general formula (where, Y stands for an ester group containing an alkyl group or aryl group having the number of carbon atoms of 1 to 12, an acyl group containing an alkyl group or aryl group having the number of carbon atoms of 1 to 12, or a tri-fluoromethyl group. A halogen atom may be substituted for at least one of hydrogen atoms of the alkyl group or aryl group.), and a lithium secondary battery using this is also provided.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the new electrolytic solution for lithium secondary batteries which can offer the lithium secondary battery excellent also in cell properties, such as the cycle property of a cell, and electric capacity, a preservation property, and the lithium secondary battery using it.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the lithium secondary battery is widely used as power supplies for a drive, such as small electronic equipment. The lithium secondary battery mainly consists of a positive electrode, nonaqueous electrolyte, and a negative electrode, and the lithium secondary battery which made lithium multiple oxides, such as LiCoO_2 , the positive electrode, and used the carbon material or the lithium metal as the negative electrode is used especially suitably. And as the electrolytic solution for the lithium secondary batteries, carbonate, such as ethylene carbonate (EC) and propylene carbonate (PC), is used suitably.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the rechargeable battery which has the further excellent property about cell properties, such as the cycle property of a cell and electric capacity, is called for. As a negative electrode, exfoliation of a carbon material is observed and according to the grade of a phenomenon, lithium secondary batteries using the high-crystallized carbon material, such as a natural graphite and an artificial graphite, have a bird clapper as capacity is irreversible. This exfoliation takes place, when the solvent in the electrolytic solution decomposes at the time of charge, and it originates in the electrochemical reduction of the solvent in the interface of a carbon material and the electrolytic solution. Although PC with the melting point low especially and a high dielectric constant had high electric conduction also in low temperature, when a graphite negative electrode was used, disassembly of PC took place and the trouble that it could not be used was in lithium secondary batteries. While EC also repeats charge and discharge, a solution happens in part, and cell performance degradation happens. For this reason, the present condition is that cell properties, such as the cycle property of a cell and electric capacity, are not necessarily satisfactory.

[0004] this invention aims at offering the electrolytic solution for lithium secondary batteries which can constitute the lithium secondary battery which solved the technical problem about the above electrolytic solutions for lithium secondary batteries, was excellent in the cycle property of a cell, and was further excellent also in cell properties,

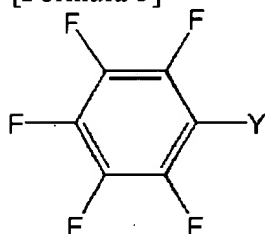
such as electric capacity and a preservation property in a charge state, and the lithium secondary battery using it.

[0005]

[Means for Solving the Problem] It sets to the electrolytic solution by which the electrolyte is dissolved in the non-aqueous solvent, and this invention is the following general formula (I) in this electrolytic solution.

[0006]

[Formula 3]

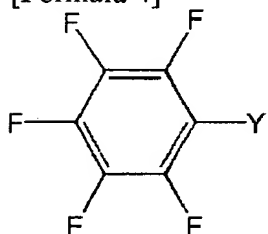


[0007] (Y shows the acyl group containing the ester machine, the alkyl group of carbon numbers 1-12, or aryl group containing the alkyl group or aryl group of carbon numbers 1-12, or a trifluoromethyl machine among a formula.) However, at least one of the hydrogen atoms of the aforementioned alkyl group or an aryl group may be replaced by the halogen atom. It is related with the electrolytic solution for lithium secondary batteries characterized by the pentafluoro benzene derivatives containing the substituent of the electronic suction nature expressed containing.

[0008] It sets to the lithium secondary battery which consists of the electrolytic solution by which the electrolyte is dissolved in the positive electrode, the negative electrode, and the non-aqueous solvent, and is the following general formula (I) in this electrolytic solution.

[0009]

[Formula 4]



[0010] (Y shows the acyl group containing the ester machine, the alkyl group of carbon numbers 1-12, or aryl group containing the alkyl group or aryl group of carbon numbers 1-12, or a trifluoromethyl machine among a formula.) However, at least one of the hydrogen atoms of the aforementioned alkyl group or an aryl group may be replaced by the halogen atom. It is related with the lithium secondary battery characterized by the pentafluoro benzene derivatives containing the substituent of the electronic suction nature expressed containing.

[0011] It is thought that the pentafluoro benzene derivatives containing the substituent of the aforementioned electronic suction nature contained in the electrolytic solution have the effect which suppresses decomposition of the electrolytic solution, without being returned in the case of charge, forming a passive-state coat in a carbon-material front

face, covering with a passive-state coat the carbon material high-crystallized in activity, such as a natural graphite and an artificial graphite, and spoiling the normal reaction of a cell.

[0012]

[Embodiments of the Invention] In the pentafluoro benzene derivatives containing the substituent of the electronic suction nature expressed with the aforementioned formula (I) contained in the electrolytic solution by which the electrolyte is dissolved in the non-aqueous solvent Y A methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl machine, a butyl, The alkyl group of the carbon numbers 1-12 by which at least one of hydrogen atoms, such as an isobutyl machine, 2 and 2, 2-truffe RUORO ethyl group, 2, 2, 3 and 3, and a 3-pentafluoro propyl group, may be replaced by the halogen atom, Or the ester machine with which at least one of hydrogen atoms, such as a phenyl group, a benzyl, and a pentafluorophenyl machine, contains the aryl group which may be replaced by the halogen atom is desirable. Y Moreover, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl machine, a butyl, The alkyl group of the carbon numbers 1-12 by which at least one of the hydrogen atoms, such as an isobutyl machine, 2 and 2, 2-truffe RUORO ethyl group, 2, 2, 3 and 3, and a 3-pentafluoro propyl group, may be replaced by the halogen atom, Or the acyl group in which at least one of the hydrogen atoms, such as a phenyl group, a benzyl, and a pentafluorophenyl machine, contains the aryl group which may be replaced by the halogen atom is desirable. Furthermore, halogen content alkyl groups of Y, such as a trifluoromethyl machine, are desirable.

[0013] As an example of pentafluoro benzene derivatives expressed with the aforementioned formula (I) For example, a pentafluoro benzene carboxylic-acid methyl [Y= methoxycarbonyl group], Pentafluoro benzene carboxylic-acid ethyl [Y= ethoxycarbonyl machine], A pentafluoro benzene carboxylic-acid propyl [a Y= propoxy carbonyl group], A pentafluoro benzene carboxylic-acid isopropyl [Y= isopropoxy carbonyl group], the pentafluoro benzene carboxylic acids 2 and 2 and 2-truffe RUORO ethyl [Y= -- 2, 2, and 2-trifluoroethoxy carbonyl group] -- A pentafluoro benzene carboxylic-acid phenyl [Y= phenoxy carbonyl group], A pentafluoro benzene carboxylic-acid benzyl [Y= benzyloxycarbonyl machine], Ester, such as pentafluoro benzene carboxylic-acid pentafluorophenyl [a Y= pentafluoro phenoxy carbonyl group] two -- ' -- three -- ' -- four -- ' -- five -- ' -- six -- ' -- a - pentafluoro acetophenone [Y= acetyl group -] -- Acyls, such as an OKUTA fluoro acetophenone [Y= truffe RUORO acetyl group], 2, 3, 4 and 5, and a 6-pentafluoro benzophenone [Y= phenoxy machine], OKUTA fluoro toluene [Y= trifluoromethyl machine], etc. are mentioned. In addition, the pentafluoro benzene derivatives in this invention are not limited to the above-mentioned example that what is necessary is just to contain the substituent of electronic suction nature.

[0014] If too few [when many / too / , the electric conductivity of the electrolytic solution etc. may change and a cell performance may fall, and], since the cell property which sufficient coat was not formed but was expected will not be acquired, the content of the pentafluoro benzene derivatives containing the substituent of the electronic suction nature expressed with the aforementioned formula (I) has 0.1 - 10% of the weight of an especially desirable range 0.01 to 20% of the weight to the weight of the electrolytic solution.

[0015] As a non-aqueous solvent used by this invention, what consists of a high dielectric constant solvent and a hypoviscosity solvent is desirable. As a high dielectric constant

solvent, annular carbonate, such as ethylene carbonate (EC), propylene carbonate (PC), and butylene carbonate (BC), is mentioned suitably, for example. These high dielectric constant solvents may be used by one kind, and you may use them, combining them two or more kinds.

[0016] As a hypoviscosity solvent, amides, such as ester, such as nitril, such as lactone, such as ether, such as chain-like carbonate [, such as dimethyl carbonate (DMC), methylethyl carbonate (MEC), and diethyl carbonate (DEC),], tetrahydrofuran, 2-methyl tetrahydrofuran, 1, 4-dioxane, 1, 2-dimethoxyethane, 1, 2-diethoxy ethane, 1, and 2-dibutoxy ethane, and gamma-butyrolactone, and an acetonitrile, and a methyl propionate, and a dimethylformamide, are mentioned, for example. These hypoviscosity solvents may be used by one kind, and you may use them, combining them two or more kinds. A high dielectric constant solvent and a hypoviscosity solvent are chosen as arbitration, respectively, and are combined and used. in addition, an aforementioned high dielectric constant solvent and an aforementioned hypoviscosity solvent -- a capacity factor (high dielectric constant solvent : hypoviscosity solvent) -- usually -- 1:9-4:1 -- 1:4-7:3 come out comparatively preferably, and it is used

[0017] As an electrolyte used by this invention, LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$, etc. are mentioned, for example. These electrolytes may be used by one kind, and you may use them, combining them two or more kinds. 0.1-3 M of these electrolytes is usually preferably used by the concentration of 0.5-1.5M, dissolving in the aforementioned non-aqueous solvent.

[0018] The electrolytic solution of this invention is obtained by mixing an aforementioned high dielectric constant solvent and an aforementioned hypoviscosity solvent, dissolving the aforementioned electrolyte in this, and dissolving the pentafluoro benzene derivatives expressed with the aforementioned formula (I).

[0019] The electrolytic solution of this invention is suitably used as the composition member of a rechargeable battery, especially a composition member of a lithium secondary battery. Especially about composition members other than the electrolytic solution which constitutes a rechargeable battery, it is not limited but the various composition members currently used conventionally can be used.

[0020] For example, the compound metallic oxide of the at least one kind of metal and the lithium which are chosen from the group which consists of cobalt, manganese, nickel, chromium, iron, and vanadium as a positive-electrode material (positive active material) is used. As such a compound metallic oxide, LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , etc. are mentioned, for example.

[0021] the positive-electrode material of the above [a positive electrode] -- binders, such as electric conduction agents, such as acetylene black and carbon black, and a polytetrafluoroethylene (PTFE), and a polyvinylidene fluoride (PVDF), -- kneading -- a positive electrode -- after considering as a mixture, this positive-electrode material is rolled out to the foil and lath board of the aluminum as a charge collector, or the product made from stainless steel, and it is produced by heat-treating under a vacuum at the temperature of 50 degrees C - about 250 degrees C for about 2 hours

[0022] Matter, such as a carbon material [the pyrolytic carbons, the corks, the graphite, the organic high-molecular-compounds (artificial-graphite, natural graphite, etc.) combustion object, and the carbon fiber], a compound stannic-acid ghost, etc. which have the graphite-mold crystal structure which can emit [occlusion and] a lithium metal, a

lithium alloy, and a lithium as a negative electrode (negative-electrode active material), is used. It is desirable to use the carbon material which has especially the graphite-mold crystal structure whose spacing (d002) of a lattice plane (002) is 3.35-3.40Å (Å). in addition, powder material like a carbon material -- binders, such as an ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM), a polytetrafluoroethylene (PTFE), and a polyvinylidene fluoride (PVDF), -- kneading -- a negative electrode -- it is used as a mixture

[0023] Especially the structure of a lithium secondary battery is not limited and the coin type cell which has the separator of a positive electrode, a negative electrode and a monolayer, or a double layer, a cylindrical cell, a square shape cell which has the separator of the shape of a positive electrode, a negative electrode, and a roll further, etc. are mentioned as an example. In addition, the fine porous membrane of a polyolefine well-known as separator, textile fabrics, a nonwoven fabric, etc. are used.

[0024]

[Example] Next, although an example and the example of comparison are given and this invention is explained concretely, these do not limit this invention at all.

After having prepared the non-aqueous solvent of example 1 [manufacture of the electrolytic solution] PC-DMC(capacity factor) =1:2, having dissolved so that it might become the concentration of 1M about LiPF₆ at this, and preparing the electrolytic solution, the pentafluoro benzene carboxylic-acid methyl [Y= methoxycarbonyl group] was added as a pentafluoro benzene derivative (additive) which contains the substituent of electronic suction nature further so that it might become 2.0 % of the weight to the electrolytic solution.

[0025] [Production of a lithium secondary battery and measurement of a cell property] Acetylene black (electric conduction agent) was mixed 10% of the weight 80% of the weight, the polyvinylidene fluoride (binder) was mixed for LiCoO₂ (positive active material) at 10% of the weight of a rate, N-methyl pyrrolidone was added to this, and it was made the shape of a slurry, and applied on aluminum foil. Then, pressing of this was dried and carried out and the positive electrode was adjusted. The natural graphite (negative-electrode active material) was mixed 90% of the weight, the polyvinylidene fluoride (binder) was mixed at 10% of the weight of a rate, N-methyl pyrrolidone was added to this, and it was made the shape of a slurry, and applied on copper foil. Then, pressing of this was dried and carried out and the negative electrode was prepared. And using the separator of a polypropylene fine porosity film, the above-mentioned electrolytic solution was poured in and the coin cell (3.2mm in the diameter of 20mm, thickness) was produced. Using this coin cell, under the room temperature (20 degrees C), it charged to final-voltage 4.2V in 5 hours, and, next, discharged to final-voltage 2.7V under the 0.8mA constant current, and this charge and discharge were repeated by the 0.8mA constant-current constant voltage. Initial charge-and-discharge capacity was almost equivalent to the case (example 2 of comparison) where EC-DMC (1/2) is used as the electrolytic solution, and when the cell property after 50 cycles was measured, the service-capacity maintenance factor when making initial service capacity into 100% was 80.2%. Moreover, the low-temperature property was also good. The production conditions and cell property of a coin cell are shown in Table 1.

[0026] as example 2 additive -- the pentafluoro benzene carboxylic acids 2 and 2 and 2-trifluoroethoxy ethyl [Y= -- when used 2, 2, and 2-trifluoroethoxy carbonyl group] 2.0%

of the weight to the electrolytic solution, and also the electrolytic solution was prepared like the example 1, the coin cell was produced and the cell property after 50 cycles was measured, the service-capacity maintenance factor was 80.2%. The production conditions and cell property of a coin cell are shown in Table 1.

[0027] an example -- three -- an additive -- ***** -- two -- ' -- three -- ' -- four -- ' -- five -- ' -- six -- ' -- -- pentafluoro one -- an acetophenone -- [-- Y -- = -- an acetyl group --] -- the electrolytic solution -- receiving -- 2.0 -- % of the weight -- having used it -- and also -- an example -- one -- the same -- the electrolytic solution -- preparing -- coin -- a cell -- producing -- 50 -- a cycle -- the back -- a cell -- a property -- having measured The production conditions and cell property of a coin cell are shown in Table 1.

[0028] When used OKUTA fluoro toluene [Y= trifluoromethyl machine] 2.0% of the weight to the electrolytic solution as example 4 additive, and also the electrolytic solution was prepared like the example 1, the coin cell was produced and the cell property after 50 cycles was measured, the service-capacity maintenance factor was 82.6%. The production conditions and cell property of a coin cell are shown in Table 1.

[0029] When used OKUTA fluoro toluene [Y= trifluoromethyl machine] 0.2% of the weight to the electrolytic solution as example 5 additive, and also the electrolytic solution was prepared like the example 1, the coin cell was produced and the cell property after 50 cycles was measured, the service-capacity maintenance factor was 79.2%. The production conditions and cell property of a coin cell are shown in Table 1.

[0030] When used OKUTA fluoro toluene [Y= trifluoromethyl machine] 5.0% of the weight to the electrolytic solution as example 6 additive, and also the electrolytic solution was prepared like the example 1, the coin cell was produced and the cell property after 50 cycles was measured, the service-capacity maintenance factor was 82.5%. The production conditions and cell property of a coin cell are shown in Table 1.

[0031] The non-aqueous solvent of example of comparison 1 PC-DMC(capacity factor) =1:2 was prepared, and it dissolved so that it might become the concentration of 1M about LiPF₆ at this. The pentafluoro benzene derivatives which contain the substituent of electronic suction nature at this time were not added at all. When the coin cell was produced like the example 1 using this electrolytic solution and the cell property was measured, disassembly of PC took place at the time of first time charge, and it has not discharged at all. As a result of disassembling and observing the cell after first time charge, ablation was accepted in the graphite negative electrode. The production conditions and cell property of a coin cell are shown in Table 1.

[0032] After having prepared the non-aqueous solvent of example 7 EC-DMC(capacity factor) =1:2, having dissolved so that it might become the concentration of 1M about LiPF₆ at this, and preparing the electrolytic solution, OKUTA fluoro toluene [Y= trifluoromethyl machine] was further added as a pentafluoro derivative (additive) so that it might become 2.0 % of the weight to the electrolytic solution. It was almost equivalent to the case (example 2 of comparison) where only EC-DMC (1/2) is used as the electrolytic solution when the coin cell was produced like the example 1 using this electrolytic solution and the cell property was measured, and when the cell property after 50 cycles was measured, the service-capacity maintenance factor when making initial service capacity into 100% was 91.2%. Moreover, the low-temperature property was also good. The production conditions and cell property of a coin cell are shown in Table 1.

[0033] When used the pentafluoro benzene carboxylic-acid methyl [Y= methoxycarbonyl

group] 2.0% of the weight to the electrolytic solution as example 8 additive, and also the electrolytic solution was prepared like the example 7, the coin cell was produced and the cell property after 50 cycles was measured, the service-capacity maintenance factor was 90.7%. The production conditions and cell property of a coin cell are shown in Table 1.

[0034] When replaced with LiCoO₂, used LiMn 2O₄ as example 9 positive active material, and used OKUTA fluoro toluene [Y= trifluoromethyl machine] 3.0% of the weight to the electrolytic solution as an additive, and also the electrolytic solution was prepared like the example 8, the coin cell was produced and the cell property after 50 cycles was measured, the service-capacity maintenance factor was 91.8%. The production conditions and cell property of a coin cell are shown in Table 1.

[0035] The non-aqueous solvent of example of comparison 2 EC:DMC(capacity factor)=1:2 was prepared, and it dissolved so that it might become the concentration of 1M about LiPF₆ at this. The pentafluoro benzene derivatives which contain the substituent of electronic suction nature at this time were not added at all. The coin cell was produced like the example 1 using this electrolytic solution, and the cell property was measured. The service-capacity maintenance factor after 50 cycles was 83.8% to initial service capacity. The production conditions and cell property of a coin cell are shown in Table 1.

[0036]

[Table 1]

	正極	負極	添加剤	添加量 wt%	電解液組成 (容量比)	50サイ クル放電 容量維持 率%
実施例 1	LiCoO ₂	天然黒鉛	ヘキサフルオロ ベンゼンカル ボン酸メチル	2.0	1M LiPF ₆ PC/DMC=1/2	80.2
実施例 2	LiCoO ₂	天然黒鉛	ヘキサフルオロ ベンゼンカル ボン酸 2,2,2-トリ フルオロエチル	2.0	1M LiPF ₆ PC/DMC=1/2	80.2
実施例 3	LiCoO ₂	天然黒鉛	2',3',4'- 5',6'- ヘキサフルオロ アセトフェノン	2.0	1M LiPF ₆ PC/DMC=1/2	79.3
実施例 4	LiCoO ₂	天然黒鉛	オクタフルオロ トルエン	2.0	1M LiPF ₆ PC/DMC=1/2	82.6
実施例 5	LiCoO ₂	天然黒鉛	オクタフルオロ トルエン	0.2	1M LiPF ₆ PC/DMC=1/2	79.2
実施例 6	LiCoO ₂	天然黒鉛	オクタフルオロ トルエン	5.0	1M LiPF ₆ PC/DMC=1/2	82.5
比較例 1	LiCoO ₂	天然黒鉛	なし	0.0	1M LiPF ₆ PC/DMC=1/2	充放電不 可
実施例 7	LiCoO ₂	天然黒鉛	オクタフルオロ トルエン	2.0	1M LiPF ₆ EC/DMC=1/2	91.2
実施例 8	LiCoO ₂	天然黒鉛	ヘキサフルオロ ベンゼンカル ボン酸メチル	2.0	1M LiPF ₆ EC/MEC=1/2	90.7
実施例 9	LiMn ₂ O ₄	天然黒鉛	オクタフルオロ トルエン	3.0	1M LiPF ₆ EC/DMC=1/2	91.8
比較例 2	LiCoO ₂	天然黒鉛	なし	0.0	1M LiPF ₆ EC/DMC=1/2	83.8

[0037] In addition, this invention is not limited to the example of a publication, but various combination which can be guessed is easily possible for it from the meaning of invention. Especially the combination of the solvent of the above-mentioned example is

not limited. Furthermore, although the above-mentioned example is related with a coin cell, this invention is applied also to the cell of cylindrical shape and prism type.

[0038]

[Effect of the Invention] According to this invention, the lithium secondary battery excellent in cell properties, such as the cycle property of a cell, electric capacity, and a preservation property, can be offered.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-329490

(43)公開日 平成11年(1999)11月30日

(51)IntCl.⁶

識別記号

FI

H01M 10/40

H01M 10/40

A

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平10-135294

(22)出願日 平成10年(1998)5月18日

(71)出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市西本町1丁目12番32号

(72)発明者 浜本 俊一

山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部
興産株式会社宇部研究所内

(72)発明者 安部 浩司

山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部
興産株式会社宇部研究所内

(72)発明者 高井 勉

山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部
興産株式会社宇部研究所内

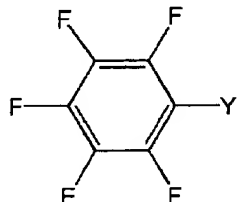
(54)【発明の名称】 リチウム二次電池用電解液およびそれを用いたリチウム二次電池

(57)【要約】

【課題】 電池のサイクル特性、電気容量、保存特性などの電池特性に優れたリチウム二次電池を提供するものである。

【解決手段】 非水溶媒に電解質が溶解されている電解液において、該電解液中に下記一般式 (I)

【化1】



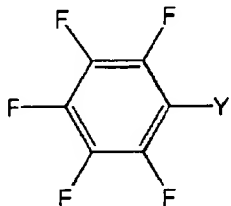
(式中、Yは、炭素数1～12のアルキル基もしくはアリール基を含有するエステル基、炭素数1～12のアルキル基もしくはアリール基を含有するアシル基、またはトリフルオロメチル基を示す。ただし、前記アルキル基またはアリール基の水素原子のうち少なくとも1つがハロゲン原子で置換されていてもよい。)で表される電子吸引性の置換基を含有するペンタフルオロベンゼン誘導

体類が含有されているリチウム二次電池用電解液、およびそれを用いたリチウム二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 非水溶媒に電解質が溶解されている電解液において、該電解液中に下記一般式（I）

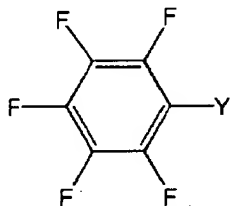
【化1】



（式中、Yは、炭素数1～12のアルキル基もしくはアリール基を含有するエステル基、炭素数1～12のアルキル基もしくはアリール基を含有するアシル基、またはトリフルオロメチル基を示す。ただし、前記アルキル基またはアリール基の水素原子のうち少なくとも1つがハロゲン原子で置換されていてもよい。）で表される電子吸引性の置換基を含有するペンタフルオロベンゼン誘導体類が含有されていることを特徴とするリチウム二次電池用電解液。

【請求項2】 正極、負極および非水溶媒に電解質が溶解されている電解液からなるリチウム二次電池において、該電解液中に下記一般式（I）

【化2】



（式中、Yは、炭素数1～12のアルキル基もしくはアリール基を含有するエステル基、炭素数1～12のアルキル基もしくはアリール基を含有するアシル基、またはトリフルオロメチル基を示す。ただし、前記アルキル基またはアリール基の水素原子のうち少なくとも1つがハロゲン原子で置換されていてもよい。）で表される電子吸引性の置換基を含有するペンタフルオロベンゼン誘導体類が含有されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電池のサイクル特性や電気容量、保存特性などの電池特性にも優れたリチウム二次電池を提供することができる新規なリチウム二次電池用電解液、およびそれを用いたリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、リチウム二次電池は小型電子機器などの駆動用電源として広く使用されている。リチウム二次電池は、主に正極、非水電解液および負極から構成されており、特に、 $\text{LiC}\text{O}\text{O}_2$ などのリチウム複合酸

化物を正極とし、炭素材料又はリチウム金属を負極としたリチウム二次電池が好適に使用されている。そして、そのリチウム二次電池用の電解液としては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）などのカーボネート類が好適に使用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、電池のサイクル特性および電気容量などの電池特性について、さらに優れた特性を有する二次電池が求められている。負極として例えば天然黒鉛や人造黒鉛などの高結晶化した炭素材料を用いたリチウム二次電池は、炭素材料の剥離が観察され、現象の程度によって容量が不可逆となることがある。この剥離は、電解液中の溶媒が充電時に分解することにより起こるものであり、炭素材料と電解液との界面における溶媒の電気化学的還元起因するものである。中でも融点が低くて誘電率の高いPCは、低温においても高い電気伝導を有するが、黒鉛負極を用いる場合にはPCの分解が起こってリチウム二次電池用には使用できないという問題点があった。ECも充放電を繰り返す間に一部分解が起こり、電池性能の低下が起こる。このため、電池のサイクル特性および電気容量などの電池特性は必ずしも満足なものではないのが現状である。

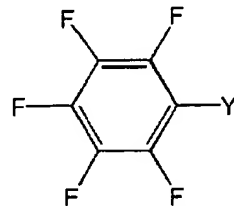
【0004】 本発明は、前記のようなリチウム二次電池用電解液に関する課題を解決し、電池のサイクル特性に優れ、さらに電気容量や充電状態での保存特性などの電池特性にも優れたリチウム二次電池を構成することができるリチウム二次電池用の電解液、およびそれを用いたリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、非水溶媒に電解質が溶解されている電解液において、該電解液中に下記一般式（I）

【0006】

【化3】



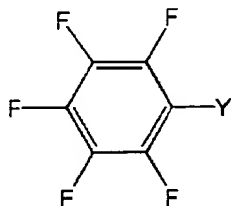
【0007】（式中、Yは、炭素数1～12のアルキル基もしくはアリール基を含有するエステル基、炭素数1～12のアルキル基もしくはアリール基を含有するアシル基、またはトリフルオロメチル基を示す。ただし、前記アルキル基またはアリール基の水素原子のうち少なくとも1つがハロゲン原子で置換されていてもよい。）で表される電子吸引性の置換基を含有するペンタフルオロベンゼン誘導体類が含有されていることを特徴とするリチウム二次電池用電解液に関する。

3

【0008】正極、負極および非水溶媒に電解質が溶解されている電解液からなるリチウム二次電池において、該電解液中に下記一般式(1)

【0009】

【化4】



【0010】(式中、Yは、炭素数1～12のアルキル基もしくはアリール基を含有するエステル基、炭素数1～12のアルキル基もしくはアリール基を含有するアシル基、またはトリフルオロメチル基を示す。ただし、前記アルキル基またはアリール基の水素原子のうち少なくとも1つがハロゲン原子で置換されていてもよい。)で表される電子吸引性の置換基を含有するペンタフルオロベンゼン誘導体類が含有されていることを特徴とするリチウム二次電池に関する。

【0011】電解液中に含有される前記電子吸引性の置換基を含有するペンタフルオロベンゼン誘導体類は、充電の際に還元され炭素材料表面に不動態皮膜を形成して、天然黒鉛や人造黒鉛などの活性で高結晶化した炭素材料を不動態皮膜で被覆し、電池の正常な反応を損なうことなく電解液の分解を抑制する効果を有するものと考えられる。

【0012】

【発明の実施の形態】非水溶媒に電解質が溶解されている電解液に含有される前記式(1)で表される電子吸引性の置換基を含有するペンタフルオロベンゼン誘導体類において、Yはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル基などの水素原子のうち少なくとも1つがハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～12のアルキル基、またはフェニル基、ベンジル基、ペンタフルオロフェニル基などの水素原子のうち少なくとも1つがハロゲン原子で置換されていてもよいアリール基を含有するエステル基が好ましい。また、Yはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル基などの水素原子の少なくとも1つがハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～12のアルキル基、またはフェニル基、ベンジル基、ペンタフルオロフェニル基などの水素原子の少なくとも1つがハロゲン原子で置換されていてもよいアリール基を含有するアシル基が好ましい。さらに、Yはトリフルオロメチル基などのハロゲン含有アルキル基が好ましい。

4

【0013】前記式(1)で表されるペンタフルオロベンゼン誘導体類の具体例としては、例えば、ペンタフルオロベンゼンカルボン酸メチル[Y=メトキシカルボニル基]、ペンタフルオロベンゼンカルボン酸エチル[Y=エトキシカルボニル基]、ペンタフルオロベンゼンカルボン酸プロピル[Y=プロポキシカルボニル基]、ペンタフルオロベンゼンカルボン酸イソプロピル[Y=イソプロポキシカルボニル基]、ペンタフルオロベンゼンカルボン酸2,2,2-トリフルオロエチル[Y=2,2,2-トリフルオロエトキシカルボニル基]、ペンタフルオロベンゼンカルボン酸フェニル[Y=フェノキシカルボニル基]、ペンタフルオロベンゼンカルボン酸ベンジル[Y=ベンジロキシカルボニル基]、ペンタフルオロベンゼンカルボン酸ペンタフルオロフェニル[Y=ペンタフルオロフェノキシカルボニル基]などのエステル類、2',3',4',5',6'-ペンタフルオロアセトフェノン[Y=アセチル基]、オクタフルオロアセトフェノン[Y=トリフルオロアセチル基]、2,3,4,5,6-ペンタフルオロベンゾフェノン[Y=フェノキシ基]などのアシル類、オクタフルオロトルエン[Y=トリフルオロメチル基]などが挙げられる。なお、本発明におけるペンタフルオロベンゼン誘導体類は、電子吸引性の置換基を含有していれば良く、上記の具体例に限定されるものではない。

【0014】前記式(1)で表される電子吸引性の置換基を含有するペンタフルオロベンゼン誘導体類の含有量は、過度に多いと、電解液の電導度などが変わり電池性能が低下することがあり、また、過度に少ないと、十分な皮膜が形成されず、期待した電池特性が得られないので、電解液の重量に対して0.01～20重量%、特に0.1～10重量%の範囲が好ましい。

【0015】本発明で使用される非水溶媒としては、高誘電率溶媒と低粘度溶媒とからなるものが好ましい。高誘電率溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)などの環状カーボネート類が好適に挙げられる。これらの高誘電率溶媒は、一種類で使用してもよく、また二種類以上組み合わせて使用してもよい。

【0016】低粘度溶媒としては、例えば、ジメチルカーボネート(DMC)、メチルエチルカーボネート(MEC)、ジエチルカーボネート(DEC)などの鎖状カーボネート類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジブトキシエタンなどのエーテル類、γ-ブチロラクトンなどのラクトン類、アセトニトリルなどのニトリル類、プロピオン酸メチルなどのエステル類、ジメチルホルムアミドなどのアミド類が挙げられる。これらの低粘度溶媒は、一種類で使用してもよく、また二種類以上組み合わせて

使用してもよい。高誘電率溶媒と低粘度溶媒とはそれぞれ任意に選択され組み合わせて使用される。なお、前記の高誘電率溶媒および低粘度溶媒は、容量比（高誘電率溶媒：低粘度溶媒）で通常1：9～4：1、好ましくは1：4～7：3の割合で使用される。

【0017】本発明で使用される電解質としては、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ などが挙げられる。これらの電解質は、一種類で使用してもよく、二種類以上組み合わせて使用してもよい。これら電解質は、前記の非水溶媒に通常0.1～3M、好ましくは0.5～1.5Mの濃度で溶解されて使用される。

【0018】本発明の電解液は、例えば、前記の高誘電率溶媒や低粘度溶媒を混合し、これに前記の電解質を溶解し、前記式(1)で表されるペンタフルオロベンゼン誘導体類を溶解することにより得られる。

【0019】本発明の電解液は、二次電池の構成部材、特にリチウム二次電池の構成部材として好適に使用される。二次電池を構成する電解液以外の構成部材については特に限定されず、従来使用されている種々の構成部材を使用できる。

【0020】例えば、正極材料（正極活物質）としてはコバルト、マンガン、ニッケル、クロム、鉄およびバナジウムからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属とリチウムとの複合金属酸化物が使用される。このような複合金属酸化物としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 などが挙げられる。

【0021】正極は、前記の正極材料をアセチレンブラック、カーボンブラックなどの導電剤およびポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）などの結着剤と混練して正極合剤とした後、この正極材料を集電体としてのアルミニウムやステンレス製の箔やラス板に圧延して、50℃～250℃程度の温度で2時間程度真空中で加熱処理することにより作製される。

【0022】負極（負極活物質）としては、リチウム金属やリチウム合金、およびリチウムを吸蔵・放出可能な黒鉛型結晶構造を有する炭素材料（熱分解炭素類、コークス類、グラファイト類（人造黒鉛、天然黒鉛など）、有機高分子化合物燃焼体、炭素繊維）や複合スズ酸化物などの物質が使用される。特に、格子面（002）の間隔（ d_{002} ）が3.35～3.40オングストローム（Å）である黒鉛型結晶構造を有する炭素材料を使用することが好ましい。なお、炭素材料のような粉末材料はエチレンプロピレンジエンターポリマー（EPDM）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）などの結着剤と混練して負極合剤として使用される。

【0023】リチウム二次電池の構造は特に限定される

ものではなく、正極、負極および単層又は複層のセパレータを有するコイン型電池、さらに、正極、負極およびロール状のセパレータを有する円筒型電池や角型電池などが一例として挙げられる。なお、セパレータとしては公知のポリオレフィンの微多孔膜、織布、不織布などが使用される。

【0024】

【実施例】次に、実施例および比較例を挙げて、本発明を具体的に説明するが、これらは本発明を何ら限定するものではない。

実施例1

【電解液の調製】PC-DMC（容量比）=1：2の非水溶媒を調製し、これに LiPF_6 を1Mの濃度になるように溶解して電解液を調製した後、さらに電子吸引性の置換基を含有するペンタフルオロベンゼン誘導体（添加剤）として、ペンタフルオロベンゼンカルボン酸メチル〔Y=メトキシカルボニル基〕を電解液に対して2.0重量%となるように加えた。

【0025】〔リチウム二次電池の作製および電池特性の測定〕 LiCoO_2 （正極活物質）を80重量%、アセチレンブラック（導電剤）を10重量%、ポリフッ化ビニリデン（結着剤）を10重量%の割合で混合し、これにN-メチルピロリドンを加えてスラリー状にしてアルミ箔上に塗布した。その後、これを乾燥し、加圧成形して正極を調整した。天然黒鉛（負極活物質）を90重量%、ポリフッ化ビニリデン（結着剤）を10重量%の割合で混合し、これにN-メチルピロリドンを加えてスラリー状にして銅箔上に塗布した。その後、これを乾燥し、加圧成形して負極を調整した。そして、ポリプロピレン微多孔性フィルムのセパレータを用い、上記の電解液を注入してコイン電池（直径20mm、厚さ3.2mm）を作製した。このコイン電池を用いて、室温（20℃）下、0.8mAの定電流定電圧で、終止電圧4.2Vまで5時間で充電し、次に0.8mAの定電流下、終止電圧2.7Vまで放電し、この充放電を繰り返した。初期充放電容量は、EC-DMC（1/2）を電解液として用いた場合（比較例2）とほぼ同等であり、50サイクル後の電池特性を測定したところ、初期放電容量を100%としたときの放電容量維持率は80.2%であった。また、低温特性も良好であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0026】実施例2

添加剤として、ペンタフルオロベンゼンカルボン酸2,2,2-トリフルオロエチル〔Y=2,2,2-トリフルオロエトキシカルボニル基〕を電解液に対して2.0重量%使用したほかは実施例1と同様に電解液を調製してコイン電池を作製し、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は80.2%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0027】実施例3

添加剤として、2', 3', 4', 5', 6'-ペンタフルオロアセトフェノン〔Y=アセチル基〕を電解液に対して2.0重量%使用したほかは実施例1と同様に電解液を調製してコイン電池を作製し、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は79.3%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0028】実施例4

添加剤として、オクタフルオロトルエン〔Y=トリフルオロメチル基〕を電解液に対して2.0重量%使用したほかは実施例1と同様に電解液を調製してコイン電池を作製し、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は82.6%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0029】実施例5

添加剤として、オクタフルオロトルエン〔Y=トリフルオロメチル基〕を電解液に対して0.2重量%使用したほかは実施例1と同様に電解液を調製してコイン電池を作製し、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は79.2%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0030】実施例6

添加剤として、オクタフルオロトルエン〔Y=トリフルオロメチル基〕を電解液に対して5.0重量%使用したほかは実施例1と同様に電解液を調製してコイン電池を作製し、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は82.5%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0031】比較例1

PC-DMC（容量比）=1:2の非水溶媒を調製し、これにLiPF₆を1Mの濃度になるように溶解した。このとき電子吸引性の置換基を含有するペンタフルオロベンゼン誘導体類は全く添加しなかった。この電解液を使用して実施例1と同様にコイン電池を作製し、電池特性を測定したところ、初回充電時にPCの分解が起こり全く放電できなかった。初回充電後の電池を解体して観察した結果、黒鉛負極に剥離が認められた。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0032】実施例7

EC-DMC（容量比）=1:2の非水溶媒を調製し、

これにLiPF₆を1Mの濃度になるように溶解して電解液を調製した後、さらにペンタフルオロ誘導体（添加剤）として、オクタフルオロトルエン〔Y=トリフルオロメチル基〕を電解液に対して2.0重量%となるように加えた。この電解液を使用して実施例1と同様にコイン電池を作製し、電池特性を測定したところ、EC-DMC（1/2）のみを電解液として用いた場合（比較例2）とほぼ同等であり、50サイクル後の電池特性を測定したところ、初期放電容量を100%としたときの放電容量維持率は91.2%であった。また、低温特性も良好であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0033】実施例8

添加剤として、ペンタフルオロベンゼンカルボン酸メチル〔Y=メトキシカルボニル基〕を電解液に対して2.0重量%使用したほかは実施例7と同様に電解液を調製してコイン電池を作製し、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は90.7%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0034】実施例9

正極活物質として、LiCoO₂に代えてLiMn₂O₄を使用し、添加剤として、オクタフルオロトルエン〔Y=トリフルオロメチル基〕を電解液に対して3.0重量%使用したほかは実施例8と同様に電解液を調製してコイン電池を作製し、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は91.8%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0035】比較例2

EC:DMC（容量比）=1:2の非水溶媒を調製し、これにLiPF₆を1Mの濃度になるように溶解した。このとき電子吸引性の置換基を含有するペンタフルオロベンゼン誘導体類は全く添加しなかった。この電解液を使用して実施例1と同様にコイン電池を作製し、電池特性を測定した。初期放電容量に対し、50サイクル後の放電容量維持率は83.8%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0036】

【表1】

	正極	負極	添加剤	添加量 wt%	電解液組成 (容量比)	50サイ クル放電 容量維持 率%
実施例 1	LiCoO ₂	天然黒鉛	ベンゾトリ フェニル カルボネート	2.0	1M LiPF ₆ PC/DMC=1/2	80.2
実施例 2	LiCoO ₂	天然黒鉛	ベンゾトリ フェニル カルボネート 2,2,2-トリ フルオロエチル	2.0	1M LiPF ₆ PC/DMC=1/2	80.2
実施例 3	LiCoO ₂	天然黒鉛	2',3',4', 5',6'- ベンゾトリ フェニル	2.0	1M LiPF ₆ PC/DMC=1/2	79.3
実施例 4	LiCoO ₂	天然黒鉛	オクタフルオ ロリン	2.0	1M LiPF ₆ PC/DMC=1/2	82.6
実施例 5	LiCoO ₂	天然黒鉛	オクタフルオ ロリン	0.2	1M LiPF ₆ PC/DMC=1/2	79.2
実施例 6	LiCoO ₂	天然黒鉛	オクタフルオ ロリン	5.0	1M LiPF ₆ PC/DMC=1/2	82.5
比較例 1	LiCoO ₂	天然黒鉛	なし	0.0	1M LiPF ₆ PC/DMC=1/2	充放電不 可
実施例 7	LiCoO ₂	天然黒鉛	オクタフルオ ロリン	2.0	1M LiPF ₆ EC/DMC=1/2	91.2
実施例 8	LiCoO ₂	天然黒鉛	ベンゾトリ フェニル カルボネート	2.0	1M LiPF ₆ EC/MEC=1/2	90.7
実施例 9	LiMn ₂ O ₄	天然黒鉛	オクタフルオ ロリン	3.0	1M LiPF ₆ EC/DMC=1/2	91.8
比較例 2	LiCoO ₂	天然黒鉛	なし	0.0	1M LiPF ₆ EC/DMC=1/2	83.8

【0037】なお、本発明は記載の実施例に限定されず、発明の趣旨から容易に類推可能な様々な組み合わせが可能である。特に、上記実施例の溶媒の組み合わせは限定されるものではない。更には、上記実施例はコイン電池に関するものであるが、本発明は円筒形、角柱形の*

*電池にも適用される。

【0038】

【発明の効果】本発明によれば、電池のサイクル特性、電気容量、保存特性などの電池特性に優れたリチウム二次電池を提供することができる。

CLIPPEDIMAGE= JP411329490A

PAT-NO: JP411329490A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11329490 A

TITLE: ELECTROLYTIC SOLUTION FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY
AND LITHIUM
SECONDARY BATTERY USING SAME

PUBN-DATE: November 30, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
HAMAMOTO, SHUNICHI	N/A
ABE, KOJI	N/A
TAKAI, TSUTOMU	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
UBE IND LTD	N/A

APPL-NO: JP10135294

APPL-DATE: May 18, 1998

INT-CL (IPC): H01M010/40

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium secondary battery excellent in battery characteristics such as cycle characteristics, electrical capacity, and preservation characteristics of the battery.

SOLUTION: As this electrolytic solution for a lithium secondary battery, an electrolytic solution having an electrolyte dissolved in a nonaqueous solvent is provided that contains penta-fluoro-benzene derivatives containing electron-attractive substitution groups expressed by a general formula (where, Y stands for an ester group containing an alkyl group or aryl group having the number of

carbon atoms of 1 to 12, an acyl group containing an alkyl group or aryl group having the number of carbon atoms of 1 to 12, or a tri-fluoromethyl group. A halogen atom may be substituted for at least one of hydrogen atoms of the alkyl group or aryl group.), and a lithium secondary battery using this is also provided.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO